

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-40722  
(P2003-40722A)

(43) 公開日 平成15年2月13日 (2003.2.13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
A 6 1 K 6/083	5 0 0	A 6 1 K 6/083	4 C 0 8 3
	5 3 0		5 0 0 4 C 0 8 9
6/08		6/08	5 3 0
7/16		7/16	J
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-221276(P2001-221276)

(22) 出願日 平成13年7月23日 (2001.7.23)

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 武井 満

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 大月 純一

大阪市北区梅田1-12-39 株式会社クラレ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 漂白後の歯のコーティング組成物およびコーティング方法

(57) 【要約】

【課題】 漂白直後の歯の着色および漂白後の歯の色の後戻りを防止できるコーティング組成物および歯のコーティング方法を提供すること。

【解決手段】 重合性単量体および／または高分子を含有するコーティング組成物を、漂白後の歯に塗布し、歯の表面に高分子コーティング層を形成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合性単量体および／または高分子を含有する、漂白後の歯のコーティング組成物。

【請求項2】 前記重合性単量体が、酸性基含有重合性単量体を含有している重合性単量体である請求項1記載のコーティング組成物。

【請求項3】 前記高分子が、酸性基含有高分子を含有している高分子である請求項1または2記載のコーティング組成物。

【請求項4】 更に重合開始剤および／または還元剤を含有する請求項1～3のいずれか一項記載のコーティング組成物。

【請求項5】 コーティング組成物から形成される高分子コーティング層の光屈折率を $n_1$ とし、人のエナメル質の光屈折率を $n_2$ とする時に、 $n_1$ が下記の式(1)の関係を満足することを特徴とする請求項1～4のいずれか一項記載のコーティング組成物。

【数1】

$$|n_1 - n_2| \geq 0.01 \quad (1)$$

【請求項6】 請求項1～5のいずれか一項記載のコーティング組成物を漂白後の歯に塗布し、歯の表面に高分子コーティング層を形成することを特徴とする、漂白後の歯のコーティング方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、漂白後の歯のコーティング組成物および漂白後の歯のコーティング方法に関する。より詳しくは、漂白後の歯の着色および漂白後の歯の色の後戻り防止を目的として、漂白後の歯の表面に塗布するためのコーティング組成物および漂白後の歯のコーティング方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】歯の漂白は、美容の一環として歯を白くする手段、あるいは変色歯や着色歯の審美改善の手段として、近年急速に普及しつつある。漂白には、一般に過酸化水素、過酸化尿素などを主成分とする漂白剤が用いられ、その作用としては、歯に沈着した色素を分解する脱色作用と、歯の表面を粗造化して光の乱反射によって白濁感を出す作用とがあり、両者の作用によって歯を白く見せることができる。この漂白は、審美改善には効果的であるが、歯の表面が粗造になるため、プラーク、タンパク質、色素等が歯に溜まりやすくなるという欠点がある。そのため、特に漂白後2～3日間は、着色の原因となり易いコーヒー、カレー、柑橘類系のジュースの摂取や喫煙を控える必要があるが、これらの食事制限を行っても短期間に歯が着色してしまう場合がある。また、長期的な経過では、上記したプラーク、タンパク質、色素等が歯に蓄積することに加え、粗造になった歯の表面が口腔内の唾液による再石灰化作用によって徐々に自然修復されることなどにより、漂白後6ヶ月～2年程度で

色が後戻りする現象が生じる。

【0003】漂白後の歯の着色や色の後戻りの対策として、一般に6ヶ月～2年ごとに再漂白を行うという処置がなされる。しかしながら、この方法では、漂白するたびごとに食事制限をしなければならないことや、繰り返し漂白を行うことにより歯が脆弱化しやすいという問題がある。

【0004】一方、漂白の新しい手法として、漂白剤に過酸化水素、オルソリン酸、フッ化ナトリウムおよびハイドロキシアパタイト（またはハイドロキシアパタイトの前駆物質であるリン酸三カルシウム）の混合物を用い、過酸化水素による歯の漂白と同時に歯の表面にフッ化アパタイトを析出させる方法がある（「歯科審美」第7巻、第210～212頁（1995年発行）、「歯科審美」第9巻、第159～165頁（1997年発行）参照）。これらの方法では、従来の漂白と比較すると歯の表面の損傷は少ないものの、フッ化アパタイトの析出は均一でなく、歯の表面にフッ化アパタイトが欠損する部分が生じることなどから、漂白直後の食事制限は不可欠であり、また歯の表面に析出したフッ化アパタイトが徐々に脱落することなどにより、従来の漂白と同様に色が後戻りする問題がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、漂白後の歯の着色および漂白後の歯の色の後戻り防止を目的とした漂白後のコーティング組成物および歯のコーティング方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討し、漂白後の歯の表面にコーティング組成物を適用し、歯の表面に高分子コーティング層を形成させることにより、漂白によって粗造になった歯の表面を保護し、漂白後の歯の着色および漂白後の歯の色の後戻りが防止できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち本発明は、重合性単量体および／または高分子を含有する、漂白後の歯のコーティング組成物である。

【0008】更に本発明は、該コーティング組成物を漂白後の歯に塗布し、歯の表面に高分子コーティング層を形成することを特徴とする、漂白後の歯のコーティング方法である。

## 【0009】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳細に説明する。本発明のコーティング組成物は、重合性単量体および／または高分子を含有し、漂白後の歯の表面に適用することにより、歯の表面に高分子コーティング層を形成することができる。

【0010】本発明のコーティング組成物に用いられる重合性単量体としては、（メタ）アクリル酸、 $\alpha$ -シア

ノアクリル酸、 $\alpha$ -ハロゲン化アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、ソルビン酸、マレイン酸、イタコン酸等のエステル類、(メタ)アクリルアミド誘導体、ビニルエステル類、ビニルエーテル類、モノ-N-ビニル誘導体、スチレン誘導体などの重合可能な不飽和基を有する化合物が挙げられる。これらのうち、(メタ)アクリル酸エステルが好適に用いられる。

【0011】以下に(メタ)アクリル酸エステルの例を示すが、一つのオレフィン性二重結合を有する単量体を一官能性単量体とし、オレフィン性二重結合の数に応じて、二官能性単量体、三官能性単量体等と表現する。なお、本発明においては(メタ)アクリルをもってメタクリルとアクリルの両者を包括的に表現する。

【0012】(イ)一官能性単量体：メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1, 3-ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2, 3-ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、2, 3-ジブトロプロピル(メタ)アクリレート、2-トリメチルアンモニウムエチル(メタ)アクリルクロライド、(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、11-メタクリロイルオキシウンデシルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0013】(ロ)二官能性単量体：エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(オキシエチレン基の数が9)、ビスフェノールAジグリシジル(メタ)アクリレート、2, 2-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシフェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシホリエトキシフェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-[3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ]フェニル]プロパン、1, 2-ビス[3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ]エタン、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、1, 2-ビス(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)エタン、[2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンビス(2-カルバモイルオキシエチル)]ジメタクリレート、1, 3-ジ(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパン等が挙げられる。

【0014】(ハ)三官能性以上の単量体：トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、N, N'- (2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレン)ビス[2-(アミノカルボキシ)プロパン-1, 3-ジオール]テトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0015】これらの重合性単量体は1種類または複数種類の組み合わせで用いることができる。これらの中からコーティング組成物の粘度、重合性、得られる高分子コーティング層の強度および光沢性などを考慮して適当な重合性単量体を選択し、複数種類の組み合わせで用いるのが好ましい。さらに、上記した重合性単量体の他に、重合性単量体として分子中にリン酸基、ピロリン酸基、チオリン酸基、カルボン酸基またはスルホン酸基等の酸性基を少なくとも一つ以上有し、かつ、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、スチレン基等の重合可能な不飽和基を有する重合性単量体(以下、「酸性基含有重合性単量体」ということがある)を使用すると歯との接着性がより優れたコーティング組成物を得ることができる。

【0016】以下に酸性基含有重合性単量体の具体例を示すが、酸性基含有重合性単量体は、酸性基の種類に応じて、リン酸基含有重合性単量体、ピロリン酸基含有重合性単量体、チオリン酸基含有重合性単量体、カルボン酸基含有重合性単量体、スルホン酸基含有重合性単量体と表現する。

【0017】リン酸基含有重合性単量体としては、例えば、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルジハイドロジェンホスフェート、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルジハイドロジェンホスフェート、4-(メタ)アクリロイルオキシブチルジハイドロジェンホスフェート、5-(メタ)アクリロイルオキシペンチルジハイドロジェンホスフェート、6-(メタ)アクリロイルオキシヘキシルジハイドロジェンホスフェート、7-(メタ)アクリロイルオキシヘプチルジハイドロジェンホスフェート、8-(メタ)アクリロイルオキシオクチルジハイドロジェンホスフェート、9-(メタ)アクリロイルオキシノニルジハイドロジェンホスフェート、10-(メタ)アクリロイルオキシデシルジハイドロジェンホスフェート、11-(メタ)アクリロイルオキシウンデシルジハイドロジェンホスフェート、12-(メタ)アクリロイルオキシドデシルジハイドロジェンホスフェート、16-(メタ)アクリロイルオキシヘキサデシルジハイドロジェンホスフェート、20-(メタ)アクリロイル

オキシエイコシルジハイドロジェンホスフェート、4-〔2-(メタ)アクリロイルオキシエチル〕シクロヘキシルオキシジハイドロジェンホスフェート、ジ〔2-(メタ)アクリロイルオキシエチル〕ハイドロジェンホスフェート、ジ〔3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル〕ハイドロジェンホスフェート、ジ〔4-(メタ)アクリロイルオキシブチル〕ハイドロジェンホスフェート、ジ〔5-(メタ)アクリロイルオキシペンチル〕ハイドロジェンホスフェート、ジ〔6-(メタ)アクリロイルオキシヘキシル〕ハイドロジェンホスフェート、ジ〔7-(メタ)アクリロイルオキシヘプチル〕ハイドロジェンホスフェート、ジ〔8-(メタ)アクリロイルオキシオクタール〕ハイドロジェンホスフェート、ジ〔9-(メタ)アクリロイルオキシノニル〕ハイドロジェンホスフェート、ジ〔10-(メタ)アクリロイルオキシデシル〕ハイドロジェンホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニルハイドロジェンホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヘキシルハイドロジェンホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル 2'-プロモオクタールハイドロジェンホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルオクタールハイドロジェンホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルノニルハイドロジェンホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルデシルハイドロジェンホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシブチルデシルハイドロジェンホスフェート、(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニルホスホネート等、特開平3-294286号公報に記載されている(8-メタクリロキシ)オクタール-3-ホスホノプロピオネート、(9-メタクリロキシ)ノニル-3-ホスホノプロピオネート、(10-メタクリロキシ)デシル-3-ホスホノプロピオネート、(6-メタクリロキシ)オクタール-3-ホスホノアセテート、(10-メタクリロキシ)デシル-3-ホスホノアセテート等、特開昭62-281885号公報に記載されている2-メタクリロイルオキシエチル(4-メトキシフェニル)ハイドロジェンホスフェート、2-メタクリロイルオキシプロピル(4-メトキシフェニル)ハイドロジェンホスフェート等、更には、特開昭52-113089号公報、特開昭53-67740号公報、特開昭53-69494号公報、特開昭53-144939号公報、特開昭58-128393号公報、特開昭58-192891号公報に例示されているリン酸基含有疎水性重合性単量体、およびこれらの酸塩化物が挙げられる。更には、上記記載のリン酸基含有重合性単量体のナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等のアルカリ金属塩類、アンモニウム塩類が挙げられる。

【0018】ピロリン酸基含有重合性単量体としては、例えば、ピロリン酸ジ〔2-(メタ)アクリロイルオキシエチル〕、ピロリン酸ジ〔3-(メタ)アクリロイル

オキシプロピル〕、ピロリン酸ジ〔4-(メタ)アクリロイルオキシブチル〕、ピロリン酸ジ〔5-(メタ)アクリロイルオキシペンチル〕、ピロリン酸ジ〔6-(メタ)アクリロイルオキシヘキシル〕、ピロリン酸ジ〔7-(メタ)アクリロイルオキシヘプチル〕、ピロリン酸ジ〔8-(メタ)アクリロイルオキシオクタール〕、ピロリン酸ジ〔9-(メタ)アクリロイルオキシノニル〕、ピロリン酸ジ〔10-(メタ)アクリロイルオキシデシル〕等、およびこれらの酸塩化物、アルカリ金属塩類、アンモニウム塩類が挙げられる。

【0019】チオリン酸基含有重合性単量体としては、例えば、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルジハイドロジェンジチオホスフェート、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルジハイドロジェンジチオホスフェート、4-(メタ)アクリロイルオキシブチルジハイドロジェンジチオホスフェート、5-(メタ)アクリロイルオキシペンチルジハイドロジェンジチオホスフェート、6-(メタ)アクリロイルオキシヘキシルジハイドロジェンジチオホスフェート、7-(メタ)アクリロイルオキシヘプチルジハイドロジェンジチオホスフェート、8-(メタ)アクリロイルオキシオクタールジハイドロジェンジチオホスフェート、9-(メタ)アクリロイルオキシノニルジハイドロジェンジチオホスフェート、10-(メタ)アクリロイルオキシデシルジハイドロジェンチオホスフェート等、およびこれらの酸塩化物、アルカリ金属塩類、アンモニウム塩類等が挙げられる。

【0020】カルボン酸基含有重合性単量体としては、例えば、4-(メタ)アクリロイルオキシエチルオキシカルボニルフタル酸、4-(メタ)アクリロイルオキシブチルオキシカルボニルフタル酸、4-(メタ)アクリロイルオキシオクタールオキシカルボニルフタル酸、4-(メタ)アクリロイルオキシデシルオキシカルボニルフタル酸、およびこれらの酸無水物、6-(メタ)アクリロイルアミノヘキシルカルボン酸、8-(メタ)アクリロイルアミノオクタールカルボン酸、9-(メタ)アクリロイルオキシ-1, 1-ノナンジカルボン酸、10-(メタ)アクリロイルオキシ-1, 1-デカンジカルボン酸、11-(メタ)アクリロイルオキシ-1, 1-ウンデカンジカルボン酸、(メタ)アクリル酸、マレイン酸等およびこれらの酸塩化物、アルカリ金属塩類、アンモニウム塩類等が挙げられる。

【0021】スルホン酸基含有重合性単量体としては、例えば、2-(メタ)アクリルアミドエチルスルホン酸、3-(メタ)アクリルアミドプロピルスルホン酸、4-(メタ)アクリルアミドブチルスルホン酸、6-(メタ)アクリルアミドヘキシルスルホン酸、8-(メタ)アクリルアミドオクタールスルホン酸、10-(メタ)アクリルアミドデシルスルホン酸、スチレンスルホン酸等のスルホン酸基を含有する化合物およびこれらの

酸塩化物、アルカリ金属塩類、アンモニウム塩類等が挙げられる。

【0022】上記の酸性基含有重合性単量体の中では、リン酸基含有重合性単量体がより接着性に優れるので好適に使用される。なかでも、分子内に炭素鎖6～25のアルキレン基並びにアルキル基および/またはフェニル基を有するリン酸基含有重合性単量体がより好ましく、炭素鎖6～12のアルキレン基を有するリン酸基含有重合性単量体が更に好ましい。これらの酸性基含有重合性単量体の含有量は、重合性単量体の全重量に対して、1～60重量%の範囲が好ましく、5～30重量%の範囲がより好ましい。酸性基含有重合性単量体の含有量が60重量%よりも多くなる場合には、コーティング組成物の重合性が低下する場合がある。

【0023】本発明のコーティング組成物に用いられる高分子としては、歯の表面に耐水性被膜を形成できるものが好ましく、具体例としては、コバル、ダンマル、セラック、ロジン、ロジンエステル、水添ロジン、キチン、キトサン等の天然樹脂およびその誘導体、ニトロセルロース、アセチルセルロース、エチルセルロース、メチルセルロース、アセチルブチルセルロース等の繊維素誘導体、(メタ)アクリル樹脂、フェノール樹脂、ビニル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂等の合成樹脂などを挙げることができる。これらのうち1種または2種以上を用いることができ、これらのうちでも耐水性および耐汚染性の観点から、セラックおよび(メタ)アクリル樹脂が好ましい。

【0024】上記した合成樹脂のなかでも、構造単位中にリン酸基、ピロリン酸基、チオリン酸基、カルボン酸基またはスルホン酸基等の酸性基を少なくとも一つ以上有する高分子および上記した高分子の誘導体としてリン酸基、ピロリン酸基、チオリン酸基、カルボン酸基またはスルホン酸基等の酸性基を分子中に少なくとも一つ以上導入した高分子(以下、両者をまとめて単に「酸性基含有高分子」ということがある)を使用すると、歯との接着性がより優れたコーティング組成物を得ることができる。

【0025】本発明のコーティング組成物において重合性単量体と高分子とを併用する場合は、重合性単量体と高分子の配合割合としては、前者対後者の重量比で20:80～99:1の範囲内であるのが好ましく40:60～99:1の範囲内であるのがより好ましい。高分子の配合割合が重量比で80を超えると、コーティング組成物の粘度が高くなり塗布性が低下する場合がある。

【0026】本発明のコーティング組成物が重合性単量体を含有する場合は、歯の表面での重合を円滑に行わせる目的で、更に公知の重合開始剤を配合するのがよい。重合開始剤としては、例えば、 $\alpha$ -ジケトン類、ケタール類、チオキサントン類、アシルホスフィンオキサイド類、クマリン類、ハロメチル基置換-s-トリアジン誘

導体、過酸化物などが挙げられる。

【0027】 $\alpha$ -ジケトン類の例としては、カンファークイノン、ベンジル、2,3-ペンタンジオンなどが挙げられる。ケタール類の例としては、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール等が挙げられる。チオキサントン類の例としては、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン等が挙げられる。

【0028】アシルホスフィンオキサイド類の例としては、例えば、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド、ビス(ベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド、トリス(2,4-ジメチルベンゾイル)ホスフィンオキサイド、トリス(2-メトキシベンゾイル)ホスフィンオキサイド、2,6-ジメトキシベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2,6-ジクロロベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2,3,5,6-テトラメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ベンゾイルジ- (2,6-ジメチルフェニル)ホスホネート、2,4,6-トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキサイドおよび特公平3-57916号公報に開示されている水溶性のアシルホスフィンオキサイド化合物などが挙げられる。

【0029】クマリン類としては、3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノ)クマリン、3-(4-メトキシベンゾイル)クマリン、3-チエノイルクマリン等の特開平10-245525号公報に記載されている化合物が挙げられる。ハロメチル基置換-s-トリアジン誘導体としては、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2,4,6-トリス(トリプロモメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等の特開平10-245525号公報に記載されている化合物が挙げられる。

【0030】過酸化物としては、例えば、ジアシルパーオキサイド類、パーオキシエステル類、ジアルキルパーオキサイド類、パーオキシケタール類、ケトンパーオキサイド類、ハイドロパーオキサイド類等があげられる。具体的には、ジアシルパーオキサイド類としてはベンゾイルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、m-トルオイルパーオキサイド等が挙げられる。パーオキシエステル類としては、例えば、 $\alpha$ -ブチルパーオキシベンゾエート、ビス- $\alpha$ -ブチルパーオキシイソフタレート、2,5-ジメチル-2,5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、 $\alpha$ -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、 $\alpha$ -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等が挙げられる。

【0031】ジアルキルパーオキサイド類としては、例えば、ジミルパーオキサイド、ジ- $\alpha$ -ブチルパーオ

キサイド、ラウロイルパーオキサイド等が挙げられる。パーオキシケタール類としては、例えば、1, 1-ビス( $\epsilon$ -ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン等が挙げられる。ケトンパーオキサイド類としては、例えば、メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、メチルアセトアセテートパーオキサイド等が挙げられる。ハイドロパーオキサイド類としては、例えば、 $\epsilon$ -ブチルハイドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、 $p$ -ジイソプロピルベンゼンパーオキサイド等が挙げられる。

【0032】これらの重合開始剤は、1種または複数種類の組み合わせで用いられる。これらの重合開始剤の配合量は、好ましくは、本発明のコーティング組成物における重合性単量体の全重量に対して0.01~10重量%の範囲、より好ましくは0.1~5重量%の範囲で使用される。これらの重合開始剤は単独で使用してもよいが、より硬化性を促進させる目的として、還元剤と併用して用いてもよい。

【0033】かかる還元剤としては、例えば、芳香族第3級アミン、脂肪族第3級アミン、スルフィン酸またはその塩、アルデヒド類、チオール基を有する化合物などが挙げられる。芳香族第3級アミンとしては、例えば、 $N$ ,  $N$ -ジメチルアニリン、 $N$ ,  $N$ -ジメチル- $p$ -トルイジン、 $N$ ,  $N$ -ジメチル- $m$ -トルイジン、 $N$ ,  $N$ -ジエチル- $p$ -トルイジン、 $N$ ,  $N$ -ジメチル-3, 5-ジメチルアニリン、 $N$ ,  $N$ -ジメチル-3, 4-ジメチルアニリン、 $N$ ,  $N$ -ジメチル-4-エチルアニリン、 $N$ ,  $N$ -ジメチル-4- $i$ -プロピルアニリン、 $N$ ,  $N$ -ジメチル-4- $\epsilon$ -ブチルアニリン、 $N$ ,  $N$ -ジメチル-3, 5-ジ- $\epsilon$ -ブチルアニリン、 $N$ ,  $N$ -ビス(2-ヒドロキシエチル)-3, 5-ジメチルアニリン、 $N$ ,  $N$ -ジ(2-ヒドロキシエチル)- $p$ -トルイジン、 $N$ ,  $N$ -ビス(2-ヒドロキシエチル)-3, 4-ジメチルアニリン、 $N$ ,  $N$ -ビス(2-ヒドロキシエチル)-4-エチルアニリン、 $N$ ,  $N$ -ビス(2-ヒドロキシエチル)-4- $i$ -プロピルアニリン、 $N$ ,  $N$ -ビス(2-ヒドロキシエチル)-4- $\epsilon$ -ブチルアニリン、 $N$ ,  $N$ -ビス(2-ヒドロキシエチル)-3, 5-ジ- $i$ -プロピルアニリン、 $N$ ,  $N$ -ビス(2-ヒドロキシエチル)-3, 5-ジ- $\epsilon$ -ブチルアニリン、4- $N$ ,  $N$ -ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、4- $N$ ,  $N$ -ジメチルアミノ安息香酸メチルエステル、4- $N$ ,  $N$ -ジメチルアミノ安息香酸 $n$ -ブトキシエチルエステル、4- $N$ ,  $N$ -ジメチルアミノ安息香酸2-(メタクリロイルオキシ)エチルエステル、4- $N$ ,  $N$ -ジメチルアミノベンゾフェノン等が挙げられる。

【0034】脂肪族第3級アミンとしては、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、 $N$ -メチルジエタノールアミン、 $N$ -エチルジエタノールアミン、 $N$ - $n$

-ブチルジエタノールアミン、 $N$ -ラウリルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート、 $N$ -メチルジエタノールアミンジメタクリレート、 $N$ -エチルジエタノールアミンジメタクリレート、トリエタノールアミンモノメタクリレート、トリエタノールアミンジメタクリレート、トリエタノールアミントリメタクリレート等が挙げられる。

【0035】スルフィン酸またはその塩としては、例えば、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルフィン酸ナトリウム、ベンゼンスルフィン酸カリウム、ベンゼンスルフィン酸カルシウム、ベンゼンスルフィン酸リチウム、トルエンスルフィン酸、トルエンスルフィン酸ナトリウム、トルエンスルフィン酸カリウム、トルエンスルフィン酸カルシウム、トルエンスルフィン酸リチウム、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルフィン酸、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルフィン酸ナトリウム、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルフィン酸カリウム、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルフィン酸カルシウム、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルフィン酸リチウム、2, 4, 6-トリエチルベンゼンスルフィン酸、2, 4, 6-トリエチルベンゼンスルフィン酸ナトリウム、2, 4, 6-トリエチルベンゼンスルフィン酸カリウム、2, 4, 6-イソプロピルベンゼンスルフィン酸、2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸ナトリウム、2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸カリウム、2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸カルシウム等が挙げられる。

【0036】アルデヒド類の例としては、ジメチルアミノベンズアルデヒド、テレフタルアルデヒド等が挙げられる。チオール基を有する化合物の例としては、2-メルカプトベンゾオキサゾール、デカンチオール、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、チオ安息香酸等が挙げられる。これらの還元剤は、1種または複数種類の組み合わせで用いられる。

【0037】これらの還元剤の配合量は、好ましくは、本発明のコーティング組成物における重合性単量体の全重量に対して0.01~10重量%の範囲、より好ましくは0.05~7重量%の範囲、さらに好ましくは0.1~5重量%の範囲で使用される。これらの還元剤は、一般に重合開始剤と併用して使用されるが、単独で配合した場合でも硬化性を向上できる場合があるので、単独で配合してもよい。

【0038】本発明のコーティング組成物においては、塗布性および流動性を向上させるために、更に揮発性溶剤を配合することができる。揮発性溶剤としては、常圧の沸点が150℃以下、より好ましくは100℃以下の有機溶剤が使用され、具体例としてはエタノール、メタノール、1-プロパノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、ジエ

チルケトン等のケトン類、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル類などを挙げることができる。これらのうち1種または2種以上を用いることができ、これらのうちでも揮発性および安全性の観点からエタノールおよびアセトンが好ましい。

【0039】上記の揮発性溶剤は、コーティング組成物を漂白後の歯の表面に適用した後、風乾、加熱等の乾燥手段により除去することができる。コーティング組成物における揮発性溶剤の割合は、コーティング組成物全重量に対して好ましくは99重量%以下、より好ましくは90重量%以下の範囲で使用される。

【0040】本発明のコーティング組成物においては、歯との接着性を向上させる目的で更に水を配合することができる。水は、上記した重合性単量体のうちで、例えば、酸性基含有重合性単量体を使用する場合や、上記した高分子のうちで酸性基含有高分子を使用する場合に配合すると、歯への脱灰力が促進されて接着性がより向上する。水としては、接着性に悪影響を及ぼす不純物を実質的に含有していないものであれば使用することができるが、特に蒸留水またはイオン交換水が好適である。水の配合量は、コーティング組成物全重量に対して好ましくは0.1~50重量%の範囲、より好ましくは1~30重量%の範囲で使用される。

【0041】本発明のコーティング組成物においては、塗布性、流動性及び機械的強度を向上させるために、更にフィラーを配合することができる。かかるフィラーとしては、無機系フィラーあるいは有機系フィラー及びこれらの複合体が用いられる。無機系フィラーとしては、シリカあるいはカオリン、クレー、雲母、マイカなどのシリカを基材とする鉱物、シリカを基材とし、 $Al_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $BaO$ 、 $La_2O_3$ 、 $SrO_2$ 、 $CaO$ 、 $P_2O_5$ 等を含有するセラミックスやガラスの類、特にランタンガラス、バリウムガラス、ストロンチウムガラス、ソーダガラス、リチウムボロシリケートガラス、亜鉛ガラス、フルオロアルミノシリケートガラス、ホウ珪酸ガラス、バイオガラス等が挙げられる。さらには結晶石英、ヒドロキシアパタイト、アルミナ、酸化チタン、酸化イットリウム、ジルコニア、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、モノフルオロリン酸ナトリウム、フッ化リチウム、フッ化イッテルビウム等も好適に用いられる。

【0042】有機系フィラーとしては、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、多官能メタクリレートの重合体、ポリアミド、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、クロロプレンゴム、ニトリルゴム、スチレン-ブタジエンゴム等が挙げられる。また、これらの有機

系フィラーに無機フィラーが分散したり、無機フィラーを種々の重合性単量体にてコーティングした無機/有機複合フィラー等も挙げられる。

【0043】これらのフィラーは、コーティング組成物の硬化性、機械的強度、塗布性等を向上させるためにシランカップリング剤等の公知の表面処理剤で予め表面処理してから用いてもよい。かかる表面処理剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリ(β-メトキシエトキシ)シラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。これらのフィラーは、単独または複数種類を組み合わせて配合される。

【0044】これらのフィラーの配合量は、通常、コーティング組成物全重量に対して好ましくは50重量%以下の範囲、より好ましくは、30重量%以下の範囲で使用される。フィラー含有量が50重量%よりも多くなる場合には、コーティング組成物の粘度が高くなり塗布性が低下する場合がある。また、これらのフィラーの平均粒径としては、0.001~100μmの範囲内であるのが好ましい。

【0045】本発明のコーティング組成物においては、更に顔料を配合することによって、得られる高分子コーティング層の審美性を向上させることができる。かかる顔料としては、ベンガラ、フタロシアニンブルー、各種アゾ系顔料および上記にフィラーとして記載した酸化チタンなどが挙げられ、単独または複数種類を組み合わせて配合することができる。これらのうち、例えば、酸化チタンを使用すると、遮蔽性を有するコーティング組成物となり、漂白後の歯の審美性を補うことができる。

【0046】上記した顔料の配合量は、コーティング組成物全重量に対して25重量%以下の範囲が好ましく、10重量%以下の範囲がより好ましい。顔料の含有量が25重量%よりも多くなる場合には、コーティング組成物から形成される高分子コーティング層の透明感が低くなり、審美性が低下する場合がある。

【0047】本発明のコーティング組成物においては、更にフッ素イオン放出性物質を配合することによって、漂白後の歯の表面に耐酸性を付与させることができる。かかるフッ素イオン放出性物質としては、上記にフィラーとして記載したフルオロアルミノシリケートガラス等のフッ素ガラス類、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、モノフルオロリン酸ナトリウム、フッ化リチウム、フッ化イッテルビウム等の金属フッ化物、更には特開平5-85912号公報に記載されているようなメタクリル酸メチルとメタクリル酸フルオリドとの共重合体等のフッ素イオン放出性ポリマーやセチルアミンフッ化水素酸塩等のフッ素イオン放出性物質を挙げることができ



る。

【0048】更に、本発明のコーティング組成物には、重合禁止剤、蛍光剤、紫外線吸収剤などを添加してもよい。また、抗菌性を付与する目的で、セチルピリジニウムクロライド、塩化ベンザルコニウム、(メタ)アクリロイルオキシデシルピリジニウムブロマイド、(メタ)アクリロイルオキシヘキサデシルピリジニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシデシルアンモニウムクロライド、トリクロサン等の抗菌性物質を配合してもよい。

【0049】以上、本発明のコーティング組成物の組成について詳細に述べてきたが、その調査に当たっては、本発明のコーティング組成物を漂白後の歯の表面に適用して形成される高分子コーティング層の光屈折率( $n_1$ )が、人のエナメル質の光屈折率( $n_2$ )と実質的に異なったものとなるように、重合性単量体や高分子等を適宜選択して調合するのが好ましい。人のエナメル質の光屈折率は多少の個人差があるものの一般的に1.65程度であるが、形成された高分子コーティング層の光屈折率( $n_1$ )がこれと実質的に等しいと、漂白によって生じた歯の表面の白濁感が低下し、漂白の効果が減少する場合がある。そこで、本発明のコーティング組成物は、下記の式(1)を満足するものが好ましく、下記の式(2)を満足するものがより好ましい。

【0050】

【数2】

$$|n_1 - n_2| \geq 0.01 \quad (1)$$

【0051】

【数3】

$$|n_1 - n_2| \geq 0.02 \quad (2)$$

【0052】本発明のコーティング組成物を用いて漂白後の歯の表面をコーティングする方法としては、例えば、小筆、刷毛、スポンジ、ローラー、あるいはスプレー、霧吹きなどで本発明のコーティング組成物を歯の表面に塗布して、歯の表面に高分子コーティング層を形成する方法等を挙げることができる。

【0053】本発明のコーティング組成物が重合性単量体を含有する場合には、コーティング組成物を漂白後の歯の表面に塗布した後、更に重合を行って高分子コーティング層を形成する。本発明のコーティング組成物が、外部から熱、光などのエネルギーを与えなくてもそれ自体で重合するような組成物の場合には、コーティング組成物を歯の表面に塗布するだけでよいが、歯の表面にコーティングしたコーティング組成物に外部からエネルギーを与えることにより重合させることもできる。外部からのエネルギーとしては、温風、熱風、温水、熱水、輻射熱、マイクロ波等による加熱、紫外線、可視光線等の光照射などを挙げることができ、これらの中から重合開始剤の種類などに応じて適宜選択することができる。

【0054】本発明のコーティング組成物は、漂白後の

歯に対する接着性を向上させるために、必要に応じて歯科用接着性組成物と組み合わせて使用することもできる。すなわち、漂白後の歯の表面に歯科用接着性組成物を適用した後、更に本発明のコーティング組成物を適用することにより、漂白後の歯と高分子コーティング層の接着性が向上し、長期に亘って漂白後の歯の表面を保護することができる。また、本発明のコーティング組成物を漂白後の歯の表面に適用した後、得られる高分子コーティング層の表面の光沢性および滑沢性を向上させる目的で、更に歯科用表面滑沢性組成物を高分子コーティング層表面に適用することができる。

【0055】本発明のコーティング組成物は、漂白後の歯にコーティングした後、その一部または全部が歯の表面から剥離した場合、あるいは着色などにより不具合が生じた場合は、スケーラーなどの歯科用器具を用いて不具合部分を剥がすなどした後、再度歯の表面に適用することができる。こうして繰り返し処置を施すことで、漂白後の歯の着色および漂白後の歯の色の後戻りを完全に防止することができる。

【0056】本発明のコーティング組成物は、漂白後の歯に対して使用することができるが、漂白後の歯の一部が金属、陶材、セラミックス、コンボジット硬化物などの歯冠修復材料で修復されている歯に対しても使用することができる。また、本発明のコーティング組成物は市販の歯科用金属プライマー、陶材接着用のプライマー、次塩素酸塩等の歯面清掃剤と組み合わせて使用してもよい。

【0057】

【実施例】次に実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。なお、試験に用いる歯の漂白および着色試験は以下の方法で行った。

【0058】歯の漂白：「PowerGel」(Kerativ社製)1パックに35%過酸化水素水3.5mlを加えてよく混合し、ゲル状の漂白剤を調製した。こうして調製した漂白剤を、予め「ブラシコーン」

(株)日本歯科工業社製)を用いて清掃した、抜去された健全な唇側前歯の歯の表面に約1mmの厚さで塗布した。漂白剤を塗布した歯の表面に対し、歯科用可視光線照射器「アークライト」(エアーテックス社製)を用いて30秒間光照射し、5分間放置した後、歯の表面を流水洗浄した。上記した漂白剤の塗布から流水洗浄までの工程を3回繰り返して実施し、漂白を完了した。

【0059】着色試験：直径5mmの円形状に高分子コーティング層を形成させた漂白後の歯の試料を「ターメリック」(ギャバンスパイス(株)製)の0.05%懸濁水溶液中に浸漬させ、37℃の恒温器の中で72時間保管した。その後、試料を取り出し、高分子コーティング層を歯科用器具を用いて剥離させた後、歯ブラシ「バネット、レギュラー」(ライオン(株)製)を用いて、



流水中にて5分間擦り洗浄した。高分子コーティング層で被覆されていなかった部分の歯と高分子コーティング層で被覆されていた部分の下の歯の着色性を目視により評価した。

【0060】略称・略号については以下の通りである。

〔重合性単量体〕

DPHA:ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

MMA:メチルメタクリレート

U-4TH:N,N'-(2,2,4-トリメチルヘキサメチレン)ビス〔2-(アミノカルボキシ)プロパン-1,3-ジオール〕テトラメタクリレート

3G:トリエチレングリコールジメタクリレート

MDP:10-(メタ)アクリロイルオキシデシルジハイドロジェンホスフェート

UDMA:〔2,2,4-トリメチルヘキサメチレンビス(2-カルバモイルオキシエチル)〕ジメタクリレート

【0061】〔高分子〕

PMMA:ポリメチルメタクリレート

【0062】〔重合開始剤、還元剤〕

TMDPO:2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド

CQ:カンファーキノン

DAAE:4-N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチル

【0063】実施例1

(1) DPHA(70重量部)、MMA(28重量部)およびTMDPO(2重量部)からなるコーティング組成物を調製した。

(2) 前記した方法で得られた漂白後のウシの歯の中央部分に、直径5mmの穴を開けた厚さ150μmのテープを貼り付け、上記(1)のコーティング組成物をテープの穴の中に塗布した。この塗布面に対し、歯科用光照射器「ライテルII」(群馬ウシオ電気(株)製)を用いて60秒間光照射を行い、コーティング組成物を硬化させた後、テープを剥がすことにより、直径5mmの高分子コーティング層が形成された試料を得た。

(3) 上記(2)で得られた試料の着色性試験を前記した方法で実施したところ、高分子コーティング層で被覆されていなかった部分では、歯にターメリック由来の黄色成分が付着していたのに対し、高分子コーティング層で被覆されていた部分の歯には全く着色がなく、優れた着色防止効果が認められた。

(4) 上記(3)で処理した試料に対し、直径5mmの穴を開けた厚さ150μmのテープを上記の(2)と同一の位置に貼り付け、上記(1)のコーティング組成物をテープの穴の中に塗布した。この塗布面に対し、上記の歯科用光照射器「ライテルII」を用いて60秒間光照射を行い、コーティング組成物を硬化させた後、テープを剥がすことにより、直径5mmの高分子コーティング層が再度形成された試料を得た。

(5) 上記(4)で得られた試料の着色性試験を、前記した方法で再度実施したところ、高分子コーティング層で被覆されていなかった部分では、歯にターメリック由来の黄色成分が更に濃く付着したのに対し、高分子コーティング層で被覆されていた部分の歯には全く着色がなく、優れた着色防止効果が認められた。

(6) この実施例1の結果から、本発明のコーティング組成物は、漂白後の歯の表面に適用することにより、高分子コーティング層を形成することができ、その高分子コーティング層の保護作用により歯の表面は着色しない。しかも、本発明のコーティング組成物は、歯の表面に何度でも適用することができるため、繰り返し適用することにより、長期に亘って歯の表面を保護することができ、漂白後の色の後戻りを防止することができる。

【0064】実施例2

(1) 前記した方法で得られた漂白後のウシの歯の中央部分に、直径5mmの穴を開けた厚さ150μmのテープを貼り付け、歯科用接着材料のプライマーである「クリアフィルメガボンド、プライマー」((株)クラレ製)を塗布した。20秒間静置した後、歯科用エアースリンジにて流動性がなくなる程度まで揮発成分を蒸散させた。更に、その表面に実施例1の(1)のコーティング組成物をテープの穴の中に塗布した。この塗布面に、上記の歯科用光照射器「ライテルII」を用いて60秒間光照射を行い、コーティング組成物を硬化させた後、テープを剥がすことにより、直径5mmの高分子コーティング層が形成された試料を得た。

(2) 上記(1)で得られた試料の着色性試験を前記した方法で実施したところ、高分子コーティング層で被覆されていなかった部分では、歯にターメリック由来の黄色成分が付着していたのに対し、高分子コーティング層で被覆されていた部分の歯には全く着色がなく、優れた着色防止性が認められた。

【0065】実施例3

(1) 前記した方法で得られた漂白後のウシの歯の中央部分に、直径5mmの穴を開けた厚さ150μmのテープを貼り付け、歯科用接着材料のプライマーである「クリアフィルメガボンド、プライマー」((株)クラレ製)を塗布した。20秒間静置した後、歯科用エアースリンジにて流動性がなくなる程度まで揮発成分を蒸散させた。更に、その表面に歯科用接着材料のボンドである「クリアフィルメガボンド、ボンド」((株)クラレ製)を塗布し、上記の歯科用光照射器「ライテルII」を用いて30秒間光照射を行った。続いて、更にその表面に実施例1の(1)のコーティング組成物を塗布し、上記の歯科用光照射器「ライテルII」を用いて60秒間光照射を行い、コーティング組成物を硬化させた。その後、テープを剥がすことにより、直径5mmの高分子コーティング層が形成された試料を得た。

(2) 上記(1)で得られた試料の着色性試験を前記

した方法で実施したところ、高分子コーティング層で被覆されていなかった部分では、歯にターメリック由来の黄色成分が付着していたのに対し、高分子コーティング層で被覆されていた部分の歯には全く着色がなく、優れた着色防止効果が認められた。

#### 【0066】実施例4

(1) PMMA (20重量部)、アセトン (78重量部) および酸化チタン (2重量部) からなるコーティング組成物を調製した。

(2) 前記した方法で得られた漂白後のウシの歯の中央部分に、直径5mmの穴を開けた厚さ150 $\mu$ mのテープを貼り付け、上記(1)のコーティング組成物をテープの穴の中に塗布した。これを風乾させた後、テープを剥がすことにより、直径5mmの高分子コーティング層が形成された試料を得た。

(3) 上記(2)で得られた試料の着色性試験を前記した方法で実施したところ、高分子コーティング層で被覆されていなかった部分では、歯にターメリック由来の黄色成分が付着していたのに対し、高分子コーティング層で被覆されていた部分の歯には全く着色がなく、優れた着色防止効果が認められた。

(4) 上記(3)で処理した試料に対し、直径5mmの穴を開けた厚さ150 $\mu$ mのテープを上記(2)と同一の位置に貼り付け、上記(1)のコーティング組成物をテープの穴の中に塗布した。これを風乾させた後、テープを剥がすことにより、直径5mmの高分子コーティング層が形成された試料を得た。

(5) 上記(4)で得られた試料の着色性試験を前記した方法で再度実施したところ、高分子コーティング層で被覆されていなかった部分では、歯にターメリック由来の黄色成分が更に濃く付着したのに対し、高分子コーティング層で被覆されていた部分の歯には全く着色がなく、優れた着色防止効果が認められた。

#### 【0067】実施例5

(1) U-4TH (40重量部)、3G (30重量部)、HEMA (20重量部)、MDP (5重量部)、水 (3重量部)、CQ (0.5重量部)、DAAE (1.5重量部) からなるコーティング組成物を調製した。

(2) 実施例1の(2)におけるコーティング組成物として、上記(1)のコーティング組成物を用いた以外は、実施例1の(2)と同様にして、直径5mmの高分子コーティング層が形成された試料を得た。

(3) 上記(2)で得られた試料の着色性試験を前記した方法で実施したところ、高分子コーティング層で被覆されていなかった部分では、歯にターメリック由来の黄色成分が付着していたのに対し、高分子コーティング層で被覆されていた部分の歯には全く着色がなく、優れた着色防止効果が認められた。

#### 【0068】実施例6

(1) 前記した方法で得られた漂白後のウシの歯の中央部分に、直径5mmの穴を開けた厚さ150 $\mu$ mのテープを貼り付け、実施例5の(1)のコーティング組成物をテープの穴の中に塗布した。この塗布面に対し、上記の歯科用光照射器「ライテルII」を用いて60秒間光照射を行い、コーティング組成物を硬化させた後、更に歯科用表面滑沢材料である「ダイナシール」(株)クラレ製)を塗布し、この塗布面に対し上記の歯科用光照射器「ライテルII」を用いて60秒間光照射を行った。テープを剥がすことにより、直径5mmの高分子コーティング層が形成された試料を得た。

(2) 上記(1)で得られた試料の着色性試験を前記した方法で実施したところ、高分子コーティング層で被覆されていなかった部分では、歯にターメリック由来の黄色成分が付着していたのに対し、高分子コーティング層で被覆されていた部分の歯には全く着色がなく、優れた着色防止効果が認められた。

#### 【0069】実施例7

(1) DPHA (33重量部)、PMMA (12重量部)、MMA (54重量部) およびTMDPO (1重量部) からなるコーティング組成物を調製した。

(2) 実施例1の(2)におけるコーティング組成物として、上記(1)のコーティング組成物を用いた以外は、実施例1の(2)と同様にして、直径5mmの高分子コーティング層が形成された試料を得た。

(3) 上記(2)で得られた試料の着色性試験を前記した方法で実施したところ、高分子コーティング層で被覆されていなかった部分では、歯にターメリック由来の黄色成分が付着していたのに対し、高分子コーティング層で被覆されていた部分の歯には全く着色がなく、優れた着色防止効果が認められた。

#### 【0070】実施例8

(1) UDMA (70重量部)、3G (30重量部) およびTMDPO (2重量部) からなるコーティング組成物を調製した。このコーティング組成物が硬化して形成される高分子コーティング層の光屈折率( $n_1$ )は、硬化物を5 $\times$ 10 $\times$ 20mmの直方体に成形した試験片を作製し、アッペの屈折率計を用いてナトリウムランプのD線を光源として測定したところ1.505であった。一方、人のエナメル質の光屈折率( $n_2$ )の文献値は1.65(「デンタル・ファイン・セラミックスの現況を探る」、1986、クインテッセンス出版、p.144)であり、 $n_1$ と $n_2$ の差の絶対値は0.145であった。

(2) 前記した方法で得られた漂白後の人の歯の中央部分に、直径5mmの穴を開けた厚さ150 $\mu$ mのテープを貼り付け、上記(1)のコーティング組成物をテープの穴の中に塗布した。この塗布面に対し、上記の歯科用光照射器「ライテルII」を用いて60秒間光照射を行い、コーティング組成物を硬化させた後、テープを剥が

すことにより、直径5mmの高分子コーティング層が形成された試料を得た。高分子コーティング層が形成される際に、漂白によって生じた歯の表面の白濁感は保持されており、漂白の効果が減少することはなかった。

(3) 上記(2)で得られた試料の着色性試験を前記した方法で実施したところ、高分子コーティング層で被覆されていなかった部分では、歯にターメリック由来の黄色成分が付着していたのに対し、高分子コーティング層で被覆されていた部分の歯には全く着色がなく、優れた着色防止効果が認められた。

#### 【0071】比較例1

「歯科審美」第7巻、第210～212頁(1995年発行)に記載された方法と本発明を比較する目的で、次に示す試験を実施した。

(1) 35%過酸化水素水(1.6重量部)、85%オルソリン酸(0.4重量部)、ハイドロキシアパタイト(1.0重量部)およびフッ化ナトリウム(0.084重量部)からなる漂白剤を調製し、予め「ブラシコーン」(株)日本歯科工業社製を用いて清掃した抜去されたウシの健全な唇側前歯の歯の表面に塗布した。15分放置した後、漂白剤を拭き取り、再度漂白剤を塗布した。漂白剤を塗布して15分放置し、塗布した漂白剤を拭き取る工程を1サイクルとし、これを10サイクル繰り返して実施し、漂白を完了した。

(2) 上記(1)で得られた、歯の表面にフッ化アパタイトが沈着した漂白後のウシの歯の試料を「ターメリック」(ギャバンスパイス(株)製)の0.05%懸濁水溶液中に浸漬させ、37℃の恒温器の中で72時間保管した。その後、試料を取り出し、歯ブラシ「バネット、レギュラー」(ライオン(株)製)を用いて、流水中にて5分間擦り洗浄した後の着色性を評価したところ、歯にターメリック由来の黄色成分が付着していた。

#### 【0072】比較例2

「歯科審美」第9巻、第159～165頁(1997年発行)に記載された方法と本発明を比較する目的で、次に示す試験を実施した。

(1) 35%過酸化水素水(1.6重量部)、85%オルソリン酸(0.4重量部)、リン酸三カルシウム(1.4重量部)およびフッ化ナトリウム(0.1重量部)からなる漂白剤を調製し、予め「ブラシコーン」

(株)日本歯科工業社製を用いて清掃した抜去されたウシの健全な唇側前歯の歯の表面に塗布した。15分放置した後、漂白剤を拭き取り、再度漂白剤を塗布した。漂白剤を塗布して15分放置し、塗布した漂白剤を拭き取る工程を1サイクルとし、これを10サイクル繰り返して実施し、漂白を完了した。

(2) 上記(1)で得られた、歯の表面にフッ化アパタイトが沈着した漂白後のウシの歯の試料を「ターメリック」(ギャバンスパイス(株)製)の0.05%懸濁水溶液中に浸漬させ、37℃の恒温器の中で72時間保管した。その後、試料を取り出し、歯ブラシ「バネット、レギュラー」(ライオン(株)製)を用いて、流水中にて5分間擦り洗浄した後の着色性を評価したところ、歯にターメリック由来の黄色成分が付着していた。

【0073】上記の比較例1および2の結果から、フッ化アパタイトなどの無機物を漂白と同時に歯の表面に析出させる従来技術では、フッ化アパタイトが均一には沈着せず欠損部分が存在することなどから、着色を防ぐことができないことが分かる。

#### 【0074】

【発明の効果】本発明の漂白後の歯のコーティング組成物は、漂白後の歯に適用することにより、歯の表面に高分子コーティング層を形成することができ、漂白直後の歯の着色および漂白後の歯の色の後戻りを防止することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4C083 AC351 AC352 AC441 AC442  
AC892 AD011 AD091 CC42  
EE06 EE07 EE34 EE35 EE36  
EE37  
4C089 AA06 BA06 BD01 BD04 BD19  
BE03 CA06 CA09 CA10